

549294

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 9 月 30 日 (30.09.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/084287 A1

- (51) 国際特許分類: H01L 21/304,  
B24B 57/02, 37/00, B01J 45/00, 47/12
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/003642
- (22) 国際出願日: 2004 年 3 月 18 日 (18.03.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-074581 2003 年 3 月 18 日 (18.03.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 野村  
マイクロ・サイエンス株式会社 (NOMURA MICRO  
SCIENCE CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2430021 神奈川県厚木  
市岡田 2 丁目 9 番 8 号 Kanagawa (JP). 丸善薬品産業株  
式会社 (MARUZEN CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP];

〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町 2 丁目 4 番  
7 号 Osaka (JP). 株式会社ニチビ (NITIVY COMPANY  
LIMITED) [JP/JP]; 〒1040031 東京都中央区京橋 3 丁  
目 1 番 2 号 Tokyo (JP). キレスト株式会社 (CHELEST  
CORPORATION) [JP/JP]; 〒5450051 大阪府大阪市阿  
倍野区旭町 1 丁目 2 番 7-1102 号 Osaka (JP). 中  
部キレスト株式会社 (CHUBU CHELEST CO., LTD.)  
[JP/JP]; 〒5450051 大阪府大阪市阿倍野区旭町 1 丁目  
2 番 7-1102 号 Osaka (JP).

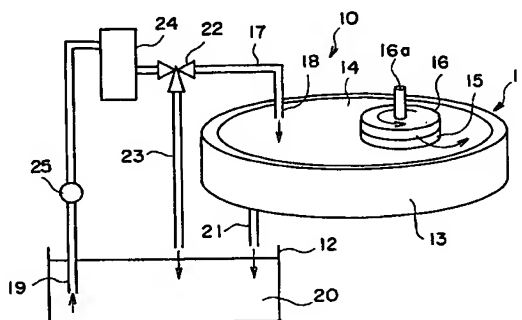
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 阿部 嗣 (ABE,  
Mitsugu) [JP/JP]; 〒2430021 神奈川県厚木市岡田 2 丁  
目 9 番 8 号 野村マイクロ・サイエンス株式会社内  
Kanagawa (JP). 南部 信義 (NAMBU, Nobuyoshi) [JP/JP];  
〒5100886 三重県四日市市日永東三丁目 3 番 3 号 中  
部キレスト株式会社四日市工場内 Mie (JP). 伊藤 治  
(ITO, Osamu) [JP/JP]; 〒5100886 三重県四日市市日永  
東三丁目 3 番 3 号 中部キレスト株式会社四日市工

[続葉有]

(54) Title: MATERIAL FOR PURIFICATION OF SEMICONDUCTOR POLISHING SLURRY, MODULE FOR PURIFICATION OF SEMICONDUCTOR POLISHING SLURRY AND PROCESS FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR POLISHING SLURRY

(54) 発明の名称: 半導体研磨スラリー精製用素材、半導体研磨スラリー精製用モジュールおよび半導体研磨スラリーの精製方法



(57) Abstract: A material for purification of semiconductor polishing slurry that without changing of pH value, is capable of efficiently purifying a polishing slurry to thereby not only prevent metal contamination of a polished object as effectively as possible but also achieve recycling of polishing slurry without any problem; a relevant module for purification of semiconductor polishing slurry; and a process for producing a semiconductor polishing slurry with the use thereof. In particular, a material for purification of semiconductor polishing slurry characterized in that it comprises a fibrous substrate having a functional group capable of forming a metal chelate or such a functional group together with hydroxyl fixed onto at least surface thereof. This material for purification of semiconductor polishing slurry is, for example, used in such a manner that it is inserted in a container fitted with polishing slurry inflow port and outflow port while ensuring passage of polishing slurry flow.

(57) 要約: pHを変化させることなく、効率よく研磨スラリーを精製し、被処理対象への金属汚染を可及的に防止するとともに、研磨スラリーのリサイクル使用を支障なく遂行し得る半導体研磨スラリー精製用素材、半導体研磨スラリー精製用モジュールおよびそれを用いた研磨スラリーの精製方法を提供すること。この繊維基材の少なくとも表面には、金属キレート形成能を有する官能基、又は官能基と水酸基が固定化されていることを特徴としている。この半導体研磨スラリー精製用素材は、たとえば、研磨スラリーの流入口および流出口を備えた容器内に研磨スラリーの流れが通過可能に内装して用いられる。

WO 2004/084287 A1



場内 Mie (JP). 荻津 昌明 (OGITSU, Masaaki) [JP/JP];  
〒3003261 茨城県つくば市花畑一丁目 1 2 番 2 2 号  
Ibaraki (JP). 猪俣 一雄 (INOMATA, Kazuo) [JP/JP]; 〒  
1040031 東京都中央区京橋3丁目1番2号 株式会社ニ  
チビ内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 須山 佐一 (SUYAMA, Saichi); 〒1010046 東  
京都千代田区神田多町 2 丁目 1 番地 神田東山ビル  
Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が  
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,  
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,  
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,

SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が  
可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,  
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,  
KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

半導体研磨スラリー精製用素材、半導体研磨スラリー精製用モジュール  
および半導体研磨スラリーの精製方法

5

## 技術分野

本発明は、半導体製造工程において用いられる研磨用スラリー（半導体研磨用スラリー）中に含まれる金属イオン、例えば鉄、アルミニウム、銅、ニッケル、亜鉛、クロム、マンガン、タングステン等の金属とキレート形成能を有する官能基、又は、かかる金属とキレート形成能を有する官能基と水酸基が繊維基材に固定化された半導体研磨スラリー精製用素材、半導体研磨スラリー精製用モジュールおよびこれらを用いた半導体研磨用スラリーの精製法に関するものである。

ここで、半導体製造とはウェーハや液晶・マスク向けのガラスなどの基本素材・製造装置部材を作る工程、さらにこれらの素材を加工して素子やパターンを作るデバイス製造工程を少なくとも含むものである。

## 背景技術

近年、コンピューターの高速化が急速に進んでくるにつれて、用いられる半導体集積回路（ＩＣ）は一段と高集積化してきている。こうしたＩＣの高集積化に適合していくには、配線パターンを微細化すると共に多層積層構造を採用することが必要である。

多層積層構造を採用するには、基材となるウェーハそのものや多層積層構造の各層の凹凸をこれまで以上に小さくする必要がある。凹凸による段差が大きくなると、膜形成時の段差部での被覆性（ステップカバレッジ）の悪化、あるいはリソグラフィ工程における段差部でのフォト

レジストの塗布膜厚変動など、種々の不具合が生じる可能性がある。多層化におけるこのような問題を回避すべく、基材であるウェーハはもとよりウェーハに形成される各層表面をより平坦化する目的で、スラリーを用いて半導体を研磨することが行なわれている。

- 5 半導体研磨工程、例えばウェーハ製造工程において、製品としてのウェーハの表面粗さを左右する重要な工程にポリッシング工程がある。これは、スピンドルに貼り付けたウェーハの表面を、回転テーブル表面の研磨パッドに接触させ、接触部に研磨スラリーを供給しながら回転テーブルを回転させることによって行なわれる。ポリッシング工程で用
- 10 いられる研磨スラリーは、溶液中に研磨材を分散させたものであり、研磨材としては、コロイダルシリカ、ヒュームドシリカなどが用いられている。また、ウェーハ表面を化学的にエッチングする効果も持たせるためアルカリ性の溶液が使用されることもある。

- また、デバイス製造工程において、金属配線層や層間絶縁膜などを多層積層構造とする場合には、各層表面をより平坦化するための半導体研
- 15 磨の手法としてCMP（化学機械研磨）が用いられている。このCMPは基本的には前記のウェーハ製造のポリッシング工程と類似した装置で行われる。ここで用いられる研磨材としては、コロイダルシリカ、ヒュームドシリカ、ヒュームドアルミナ、沈降アルミナ、セリアなどが
- 20 挙げられる。また、CMP工程では、金属層や層間絶縁膜を化学的にエッチングする効果を持たせるため酸性の溶液が使用されることもある。

- 半導体研磨用スラリーには、これらの研磨材や、研磨装置もしくは雰囲気からの汚染等に由来して、鉄、アルミニウム、銅、ニッケルのような微量の不純物金属イオン、不純物金属コロイド、不純物金属水酸化物
- 25 等が混入することがある。特開平11-186201号公報に記載されているように、これらの不純金属イオン等を含む半導体研磨用スラリー

を用いて例えばシリコンウェーハ等の研磨を行なった場合、特に銅、鉄、ニッケルイオンはシリコン中に拡散し易いため、研磨されたウェーハが不純金属イオンによって汚染されるという問題があった。ちなみに、この問題を回避するためには、銅やニッケル等の研磨用スラリー中の濃度を各々0.01～1ppbとする必要があるといわれている。

また、CMP工程での半導体研磨用スラリーは、研磨材コストの低減、排液量減容化による環境負荷の低減、あるいは研磨スラリー交換に伴う諸条件出し時間の削減等を目的にリサイクル使用する試みがなされている。しかしながら、使用済みの半導体研磨用スラリーには研磨に由来する金属層や層間絶縁膜由来のタングステン、銅、アルミニウムなどの発生物含量が高くなってリサイクルされずに使い捨てにされているのが実情である。

また、半導体研磨用スラリー中に含まれる前記不純金属化合物は様々な形態で存在することが考えられる。それは、半導体研磨用スラリーがその種類によって、pHが異なることに由来する。すなわち、金属の種類によってもその挙動は異なるが、半導体研磨用スラリーのpHによって、前記不純金属化合物が例えばイオン、コロイド、水酸化物の形態で存在し得る。したがって、前記不純金属が半導体研磨用スラリー中で違った形態で存在することにより、それら不純金属を除去する機構を変えることが必要となってくる。

そこで、研磨スラリー中の微量金属イオンを除去し、精製して再使用する方法も検討されている。かかる精製法の一つとして、イオン交換樹脂を用いて金属イオンを捕捉除去する方法が検討されている。この方法は、比較的簡便に金属イオンを除去できるという利点を有するが、イオン交換基がスルホン酸基（スルフォニル基）あるいはカルボン酸基（カルボキシル基）であるため、pH依存性が高く、しかも金属イオンの吸

着選択性が非常に乏しいため、例えばナトリウムイオンやカリウムイオンなどのアルカリ金属イオンが存在すると除去対象となる他の金属イオンの除去効率が顕著に低下するという欠点がある。また、イオン交換樹脂を用いて半導体研磨用スラリーの精製を行なうと、それらの樹脂に固定化された官能基の種類によっては、精製後の研磨スラリーのpHが変化し、研磨性能に大きな影響を与えるという問題もあった。

またさらに、特開平9-314466号公報には、このようなイオン交換樹脂を用いた場合の欠点を改善して、金属イオンの吸着選択性を向上させるためにキレート樹脂を用いて、半導体ウェーハ研磨用スラリー中の重金属を除去する方法が提案されている。

しかしながら、キレート樹脂はスチレンージビニルベンゼンなどの低極性で剛直な三次元架橋構造の重合体にキレート官能基を導入したビーズ状あるいは粒状の形態をしたものであり、極微量の金属を選択的に分離するために必要なビーズ状あるいは粒状のキレート樹脂内部への拡散速度が遅いため、金属イオンの補足速度が低いという問題があった。すなわち、半導体研磨スラリーには、数%に達する高い濃度の研磨材やpH調整剤が含有されているため、一般的な水系における選択分離を目的に開発されたキレート樹脂では半導体研磨スラリーから極微量のイオン状金属やコロイド状態あるいは水酸化物状態の金属を選択的に分離しようとしても除去することは極めて困難である。

本発明は上記の様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、半導体研磨用スラリーを簡単な方法で効率よく精製し、例えば半導体ウェーハなどへの金属汚染を、その金属の存在形態に依ることなく可及的に防止すると共に、研磨スラリーのリサイクル使用を支障なく遂行し得るような半導体研磨用スラリー精製用素材およびそれを用いた研磨用スラリーの精製方法を提供することにある。

本発明は上記のような問題を解決すべくなされたもので、半導体研磨用スラリーを簡単な方法で、pHを変化させることなく、効率よく精製し、例えば半導体ウェーハなどへの金属汚染を可及的に防止するとともに、研磨スラリーのリサイクル使用を支障なく遂行し得る半導体研磨ス  
5 ラリー精製用素材、半導体研磨スラリー精製用モジュールおよびそれを用いた研磨用スラリーの精製方法を提供するものである。

### 発明の開示

上記課題を解決するため、本発明にかかる半導体研磨用スラリー精製  
10 用素材は、繊維基材の少なくとも表面に、金属キレート形成能を有する官能基が固定化されていることを特徴としている。

さらに、本発明にかかる半導体研磨用スラリー精製用素材は、繊維基  
材の少なくとも表面に、水酸基とイオン交換能又は金属キレート形成能  
を有する官能基が固定化されていることを特徴としている。すなわち、  
15 前記したように半導体研磨用スラリー中に存在する不純金属は、様々な  
形態で存在する可能性があるため、例えば金属がイオンとして存在する  
場合は、高分子基材に固定化されたイオン交換基あるいはキレート官能  
基が、当該金属イオンとイオン交換あるいはキレートを形成して吸着す  
ることができ、また金属がコロイドあるいは水酸化物として存在する場  
20 合は、高分子基材中に存在する水酸基が、当該金属コロイドあるいは金  
属水酸化物として金属に配位あるいは結合した水酸基に対する物理吸着  
をすることが可能となる。

更には本発明の半導体研磨スラリー精製用素材を形成する高分子基  
材は、その形態が繊維状であることから、例えば半導体研磨スラリー精製  
25 用素材を充填したカラムに半導体研磨スラリーを連続通液させること  
により、コロイドや水酸化物のように不溶分として存在する金属分をろ過

効果により除去することが可能となる。

すなわち、半導体研磨スラリー中に存在する不純金属がイオン、コロイド、水酸化物等（以下、金属イオン等という。）の種々の形態で存在している場合においても、本発明の半導体研磨スラリー精製用素材を使用することにより、夫々キレート吸着、物理吸着、ろ過効果により、不純金属を除去することが可能となる。

本発明にかかる半導体研磨用スラリー精製用素材における、繊維基材の少なくとも表面に、固定化された水酸基はエチレン性水酸基であることが望ましく、かつ水酸基価で  $40 \text{ mg KOH/g}$  以上が前記繊維基材の表面に固定化されていることが望ましい。

ここでエチレン性水酸基を有する繊維基材とは、エステル化反応、アミド化反応、アセチル化反応をし得るいわゆるアルコール性水酸基を有する繊維基材のことをいう。

また前記水酸基価は  $40 \text{ mg KOH/g}$  未満であると、半導体研磨用スラリー中の金属がコロイドあるいは水酸化物の状態で存在する場合、それらの物理吸着性能が乏しくなる。また前記水酸基価は  $1000 \text{ mg KOH/g}$  以上であっても、その物理吸着性能はある一定以上は向上しない。

本発明において繊維基材に固定化される金属キレート形成能を有する官能基としては、例えばアミノカルボン酸類（アミノポリカルボン酸類を含む）、アミン類、ヒドロキシルアミン類、リン酸類、チオ化合物類を含む基が好ましい。ここで、アミノカルボン酸類のうちアミノモノカルボン酸類としてはイミノ酢酸、アミノ酢酸が挙げられ、アミノポリカルボン酸類としてはニトリロ三酢酸、エチレンジアミン四酢酸、ジエレントリアミン五酢酸、トリエチレンテトラアミン六酢酸、グルタミン酸二酢酸、エチレンジアミンニコハク酸、イミノ二酢酸が挙げられる。



アミン類としてはエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ポリエチレンポリアミン、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ピロール、ポリビニルアミン、シッフ塩基が挙げられる。ヒドロキシルアミン類としてはオキシム、アミドオキシム、オキシシ

5 (8-オキシキノリン)、グルカミン、ジヒドロキシエチルアミン、ヒドロキサム酸が挙げられる。リン酸類としてはアミノリン酸、リン酸が挙げられる。チオ化合物類としては、チオール、チオカルボン酸、ジチオカルバミン酸、チオ尿素が挙げられる。

しかも金属キレート形成能を有する官能基を導入可能な素材を単独もしくは混合して使用する。本発明にかかる半導体研磨用スラリー精製用

10 素材に使用する繊維基材としては、例えばセルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、ポリオレフィン等が挙げられるが、エチレン性水酸基を有し、また前記した水酸基価の適正値を考慮すると、セ

15 ルロースあるいはポリビニルアルコールが最も好ましい。

上記基材に用いる繊維としては、長繊維のモノフィラメント、マルチフィラメント、短繊維の紡績糸あるいはこれらを織物状や編物状に製織もしくは製編した布帛、さらには不織布が例示され、また2種以上の繊維を複合もしくは混紡した繊維や織・編物を使用することもできる。前

20 記したような金属イオン等との接触効率および捕捉速度を考慮すると、使用される繊維、特に長繊維としての単繊維径は好ましくは1～500  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは5～200  $\mu\text{m}$ であり、長さは10mmより長いものが適している。

さらに、処理される研磨スラリーとの接触効率を高めるため、上記基

25 材繊維として短繊維状で使用することも有効である。ここで用いられる短繊維の好ましい形状は、長さ0.05～10mm、好ましくは0.1

～3 mmで、単繊維径が1～500 μm程度、好ましくは5～200 μmであり、アスペクト比としては1.1～600程度、好ましくは1.5～100程度のものである。

必要に応じて5 mmを越える長繊維状のものを使用することもできる。

- 5 長繊維型の素材はシート状もしくはフェルト状に加工し易い特徴を有しており、一方、短繊維型は長繊維型よりも研磨スラリーとの接触効率が高いという特徴を有している。これらの特徴を勘案した場合、ウェーハ製造のポリッシング工程のように、研磨スラリー中の極低濃度金属イオン等の除去を目的とする場合には短繊維型の使用が好ましい。また、
- 10 デバイス製造のCMP工程のようなウェーハ製造のポリッシング工程では、それほど低い濃度まで金属イオン等を除去する必要がなく（研磨スラリー中の金属イオン等の濃度は一般的に100倍以上）、また、キレート形成性繊維への金属イオン等の負荷量が多く、交換頻度が比較的高いような要求に対しては、取扱いが容易なように加工し易い長繊維型
- 15 の方が好ましい。

いずれにしても、細い繊維分子の表面に導入されたキレート形成性官能基の実質的に全てが金属イオン等の捕捉に有効に作用するので、キレート樹脂と比較して卓越した金属イオン等の捕捉能を発揮する。

- また、処理する半導体研磨用スラリーのpHに応じて、前記酸型官能
- 20 基の少なくとも1部をアルカリ金属塩またはアンモニウム塩としたものを用いることも可能である。

- 半導体研磨スラリー精製用素材は、1種類を単独で使用することも可能であるが、処理する半導体研磨用スラリーの性状および捕捉する金属の種類に応じて、前記した、異なるキレート形成性官能基あるいは異なる繊維基材・形状のものを二種類以上組み合わせて層状に積層あるいは
- 25 混合して使用することも可能である。

本発明の半導体研磨スラリーの精製方法に適用する具体的な形態としては、前記した半導体研磨用スラリー精製用キレート形成性繊維を容器内に固定的に充填したモジュールが挙げられる。この場合、半導体研磨用スラリー精製用キレート形成性繊維をシート状もしくはフェルト状に成形して、半導体研磨スラリーの流路に配置し、このシート状もしくはフェルト状に成形した繊維素材に半導体研磨用スラリーを通液させるようにしてもよい。

また、他の形態としては、例えば短繊維状のキレート形成性繊維を研磨スラリーの流入口および流出口を備えた容器内に流動可能なように充填し、容器外へはフィルターもしくはストレーナで流出しないようにさせたものが挙げられる。

いずれの方法も、被処理半導体研磨スラリー中に存在する金属イオン等を除去しながら、処理した研磨スラリー全てを半導体研磨を行っている工程に供給したり、あるいは少なくとも一部もしくは全部を、もとの半導体研磨スラリーに再度導入し循環を行い金属イオン等の除去レベルをさらに高めた後に、半導体研磨を行っている工程に供給することができる。

これによって、半導体研磨用スラリー中に含まれる金属イオン等は、キレート形成性繊維基材中に固定化されているキレート形成性官能基に効果的にキレート捕捉される。

さらに、本発明の半導体研磨用スラリーの精製方法を適用するにあたっては、精製過程を通じてpHが変わらないようにすることが好ましい。精製過程におけるpHの変化を抑制するには、例えば次のような方法をとることができる。

具体的には、精製する研磨スラリーが酸性の場合は、キレート形成性繊維中の金属キレート形成能を有する官能基を酸型（H型）とする方法

が、精製する研磨スラリーがアルカリ性の場合は、キレート形成性繊維中の金属キレート形成能を有する官能基をアルカリ金属塩またはアンモニウム塩とする方法が挙げられる。また、キレート形成性繊維中の金属キレート形成能を有する官能基の末端基を、精製する研磨用スラリーの

5   pHを支配している酸型、あるいはアルカリ金属塩またはアンモニウム塩と同一とすることにより、異なる種類の酸、あるいはアルカリ金属塩の増加を防止しながら精製後の研磨用スラリーのpH変化を抑制する方法をとることもできる。

また、精製後の研磨スラリーのpH変化を抑制する他の方法としては、

10   キレート形成性繊維を用いた精製後の研磨用スラリーのpH変化を予測して、予め精製前の研磨用スラリーのpHを調整しておく方法が挙げられる。

#### 図面の簡単な説明

15   図1は、本発明の一実施形態である半導体ウェーハの研磨装置を概略的に示した図である。

図2は、本発明の他の実施形態である半導体ウェーハの研磨装置の要部を概略的に示した図である。

図3は、本発明の実施形態に用いられる金属除去装置の構成を示す図

20   である。

図4は、本発明の実施形態に用いられる金属除去装置の構成を示す図である。

図5は、本発明の実施形態に用いられる金属除去装置の構成を示す図である。

25   図6は、本発明の実施形態に用いられる金属除去装置の構成を示す図である。

図 7 は、本発明の他の実施形態における精製後の研磨用スラリーの pH 変動を抑制する装置を示した図である。

図 8 は、本発明の実施形態におけるキレート繊維の充填形態を示した図である。

5 図 9 は、本発明の実施形態におけるキレート繊維の充填形態を示した図である。

図 10 は、本発明の実施形態におけるキレート繊維の充填形態を示した図である。

10 図 11 は、本発明の実施形態におけるキレート繊維の充填形態を示した図である。

図 12 は、本発明の実施形態におけるキレート繊維の使用形態を示した図である。

図 13 は、本発明の実施形態におけるキレート繊維の使用形態を示した図である。

15 図 14 は、本発明の実施形態におけるキレート繊維の使用形態を示した図である。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の実施の形態を添付図面を用いて説明する。

20 図 1 は本発明に係わる半導体ウェーハの研磨装置の 1 例を示す概略的に説明する図である。

図 1 において、符号 10 は、この実施例の半導体ウェーハの研磨装置を示しており、研磨装置 10 は、研磨装置本体 11 と研磨スラリーを貯留する研磨スラリータンク 12 を備えている。研磨装置本体 11 は、研磨スラリーの受け皿 13 と、この受け皿 13 内に配置され、上面に研磨  
25 布もしくはパッドを全体を被覆するように貼着した定盤 14 とから構成

されている。

定盤 1 4 の上部には、研磨布もしくはパッド上に配置したウェーハ 1 5 を研磨布もしくはパッド上に押しつける押圧部材 1 6 が配置されている。押圧部材 1 6 は、ウェーハ 1 5 を研磨布もしくはパッド上に押しつけつつ回転軸 1 6 a により自転しつつ定盤 1 4 の円周方向に公転してウェーハ 1 5 の表面を均一に研磨する。定盤 1 4 上には、研磨スラリー供給管 1 7 の一端に設けた研磨スラリー流出口 1 8 が開口し、研磨スラリー供給管 1 7 の他端側に開口する研磨スラリー吸込み口 1 9 は研磨スラリータンク 1 2 内に導かれて研磨スラリー 2 0 内に開口している。また、研磨スラリーの受け皿 1 3 の底部には受け皿 1 3 内の研磨スラリーを研磨スラリータンク 1 2 に排出する研磨スラリー回収管 2 1 が設けられている。研磨スラリー供給管 1 7 には、三方バルブ（二方弁 2 つでもよい） 2 2 を介して研磨スラリー回収管 2 3 が接続されその端部は研磨スラリータンク 1 2 上に開口している。

さらに、研磨スラリー供給管 1 7 の三方弁 2 2 の上流には、金属除去装置 2 4 が設けられ、さらにその上流に配置されたポンプ 2 5 により研磨スラリータンク 1 2 から吸い上げられた研磨スラリー 2 0 中の金属イオン等が除去される。

この実施の形態では、研磨スラリータンク 1 2 からポンプ 2 5 で吸上げられた研磨スラリー 2 0 は、研磨スラリー供給管 1 7 を通り金属除去装置 2 4 を経て研磨スラリー流出口 1 8 から定盤 1 4 上に注下される。研磨スラリー 2 0 は、金属除去装置 2 4 を流過する際、微量存在する金属が除去されているので定盤 1 4 には金属イオン等を含まない研磨スラリーが供給される。

定盤 1 4 上に供給された研磨スラリー 2 0 は、押圧手段 1 6 の回転につれて研磨布もしくはパッドとウェーハ 1 5 間に取り込まれ、押圧部材

1 6 の加圧下にウェーハの鏡面研磨を行った後、研磨スラリー受け皿 1  
3 に集められ研磨スラリー回収管 2 1 から研磨スラリータンク 1 2 に回  
収される。

5 このように、ウェーハ 1 5 には、金属イオン等を含まない研磨スラ  
リーが供給されるので、ウェーハ 1 5 の金属イオン等による汚染や再付  
着が抑制される。

この研磨スラリーの循環過程において、金属除去装置 2 4 を通過した  
研磨スラリー 2 0 の一部もしくは全部を、研磨スラリーバイパス管 2 3  
を介して研磨スラリータンク 1 2 へ戻すことができる。金属除去装置 2  
10 2 を通過した研磨スラリーの金属イオン等の濃度が、希望濃度よりも高  
かった場合に、この研磨スラリーバイパス管 2 3 によって研磨スラリー  
の一部もしくは全部を研磨スラリータンク 1 2 に戻し循環させることに  
よって純度を高めた後に、研磨装置本体 1 1 に供給される。

図 2 は、本発明の他の実施形態の要部を示したもので、この実施形態  
15 では、研磨スラリータンク 1 2 が回収した研磨スラリー中の金属で汚染  
されるのを予め防止するため、研磨スラリーの受け皿 1 3 から回収され  
た研磨スラリー 2 0 を研磨スラリータンク 1 2 に送る研磨スラリー回収  
管 2 1 a の途中に金属除去装置 2 4 a が取り付けられている。同図にお  
いて、符号 2 5 a は、ポンプである。 なお、以下の図において、図 1  
20 と共通する部分には同一の符号を付して重複する説明は省略する。

図 3 乃至図 6 は、これらの実施形態に用いられる金属除去装置 2 4  
(2 4 a) の構成例を示したものである。

図 3 は、例えば、研磨スラリー流入口 1 7 a と研磨スラリー流出口 1  
7 b とを有する容器内に本発明のキレート繊維を充填して構成した金属  
25 除去装置 2 4 を示している。

図 4 は、例えば研磨スラリー流入口 1 7 a と研磨スラリー流出口 1 7

bとを有する容器内に本発明のキレート繊維を充填して構成した金属除去装置 24 の上流側に、研磨部分や装置から発塵した粒子を除去したり、スラリーを使用前と同じ粒度分布に整えるためのフィルター 26 を設置したものである。

5 図 5 は、上流側に本発明のスラリー精製用キレート繊維が充填されている金属除去装置 24 を、下流側に研磨部分もしくは装置から発塵した粒子を除去したり、スラリーを使用前と同じ粒度分布に整えたり、あるいは金属除去装置 24 から発塵する粒子を除去したりするためのフィルター 26 を設置したものである。

10 図 6 は、上流側に研磨部分や装置から発塵した粒子の除去やスラリーを使用前と同じ粒度分布に整えるためのフィルター 26 a を設置し、中段に本発明のスラリー精製用キレート繊維が充填されている金属除去装置 24 を、下流側に研磨部分や装置から発塵した粒子を除去したり、ス  
15 ラリーを使用前と同じ粒度分布に整えたり、金属除去装置 24 から発塵する粒子を除去したりするためのフィルター 26 b をそれぞれ設置したものである。

本発明においては、精製前の研磨スラリーの pH に対して、精製後の研磨スラリーの pH 変化を抑制する方法として研磨スラリーが酸性の場合は、本発明のキレート形成性繊維中の金属キレート形成能を有する官  
20 能基を酸型（H 型）とし、精製する研磨スラリーがアルカリ性の場合は、キレート形成性繊維中の金属キレート形成能を有する官能基をアルカリ金属塩またはアンモニウム塩とする方法や、さらに、本発明のキレート形成性繊維中の金属キレート形成能を有する官能基の末端基を精製する  
25 研磨用スラリーを支配している酸型、あるいはアルカリ金属塩またはアンモニウム塩と同一とする方法により、異なる種類の酸、あるいはアルカリ金属塩の増加を防止しながら精製後の研磨用スラリーの pH 変化を



抑制することができる。

しかしながら、さらなる pH 調整精度の要求や、キレート形成性繊維の能力が何らかの理由で低下し pH が変動した場合のバックアップとして、精製後の研磨スラリーの pH 変化を抑制するために、例えば、図 7  
5 に示したような装置を使用することができる。

すなわち、図 7 は、精製後の研磨用スラリーの pH 変動を抑制する装置を使用した本発明の他の実施形態を示したものである。

同図において、金属除去装置 24 の研磨スラリー流入口近くおよび研磨スラリー流出口近くに、それぞれ pH 測定器 27 a、27 b が設置され、これらの pH 測定器 27 a、27 b の測定値から、図示を省略した  
10 制御部により、必要な pH 調整剤の注入量が求められ、その結果に基づいて、金属除去装置 24 と pH 測定器 27 b 間に設置した pH 調整用ポンプ 28 により、フィードフォワード制御もしくはフィードバック制御で pH 調整剤が定量注入手段 28 a を介して配管ライン 17 へ注入され  
15 て、精製後の研磨用スラリーの pH 変動が抑制される。符号 29、30 は、試料採取弁である。

図 8 ～ 11 は、本発明に用いられる金属除去装置 24 におけるキレート繊維の充填形態を示したものである。

図 8 および図 9 は、本発明に用いられるキレート繊維 31 を容器 32  
20 に充填し、キレート繊維流出防止用の多孔のプレート 33 によって配管内にキレート繊維 31 が流出しないように構成したモジュールを示したものである。なお、多孔のプレート 33 に代えてストレーナを用いるようにしてもよい。これらの図で、図 8 は接触分離効率の良い上向流通水とした場合であり、図 9 は通液に伴う圧力損失の少ない下向流通水とした場合であるが必要に応じて任意に選択可能である。  
25

本発明において、半導体研磨用スラリー精製用キレート繊維は、1 種

類を単独で使用することも可能であるが、処理する半導体研磨用スラリーの性状および捕捉する金属の種類に応じて、前記した、異なるキレート形成性官能基あるいは異なる繊維基材・形状のものを二種類以上組み合わせて使用することができる。

- 5      この場合、例えば図 10 に示すように、キレート形成性官能基が異なるキレート繊維、繊維基材あるいは形状が異なるキレート繊維を交互に積層したり、図 11 に示すように混合して使用することも可能である。同図において、31a, 31b は、それぞれ異なるキレート繊維を示している。
- 10      図 12 は、研磨スラリータンク（容器）12a に、短繊維状のキレート繊維 31 を入れ、攪拌器 34（またはエアレータ）で攪拌して流動展開させ、研磨スラリー供給管 17 の研磨スラリー吸込み口 19 にはストレーナ 35 を装着して、研磨スラリー供給管 17 にキレート繊維 31 が吸い込まれないようにしたものである。
- 15      図 13 は、研磨スラリー供給管 17 の研磨スラリー吸込み口 19 にはストレーナ 35 を装着する代わりに、配管 17 の中間にフィルター 36 を設けて金属除去装置 24 に短繊維状のキレート繊維 31 が入らないようにしたものである。図 14 は、研磨スラリータンク（容器）12a の下部にキレート形成性繊維を通液可能なシート状もしくはフェルト状
- 20      に加工したフィルター 37 を配置し、このフィルター 37 を介して半導体研磨スラリー 20 を研磨スラリー供給管 17 に吸い込ませることにより、金属イオン等の除去効率を高めるとともに短繊維状のキレート繊維 31 が研磨スラリータンク（容器）12a 外に出ないようにしたものである。

25

実施例

次に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えることも可能である。

## 5 実施例 1 ～ 7

(半導体シリコンウェーハの製造における研磨スラリー精製用素材と研磨スラリー中の金属除去性能)

図 1 に示した装置の研磨スラリータンク 12 に、研磨スラリーを模擬した 3 重量%コロイダルシリカ原液を超純水にて 10 倍に希釈したスラリー 20 を貯留した。このスラリーの金属不純物濃度は、特にシリコンウェーハに対する汚染による障害の大きい鉄、銅、ニッケルがともに 0.01 ppb であった。

このスラリー 20 に、製造装置や環境からの汚染を想定して鉄、銅、ニッケルを 30 ppb から 50 ppb になるように添加し十分に攪拌してスラリー 20 中に均一に分散させた。

一方、研磨スラリー供給管 17 の中間部には、表 1 に示した各種のキレート繊維を充填した金属除去装置 24 をそれぞれ並列に接続させた。

【表 1】

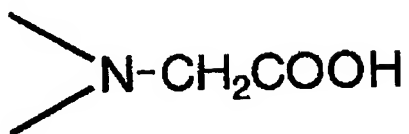
	官能基	基材	形態
比較例 1	イミノ酢酸	ジビニルベンゼン-スチレン共重合体	ビーズ
実施例 1	イミノ酢酸	ポリビニルアルコール+ポリエチレンイミン	繊維
比較例 2	イミノ酢酸	ジビニルベンゼン-スチレン共重合体	ビーズ
実施例 2	イミノ酢酸	ポリビニルアルコール+ポリエチレンイミン	繊維
比較例 3	イミノニ酢酸	ジビニルベンゼン-スチレン共重合体	ビーズ
実施例 3	イミノニ酢酸	セルロース	繊維
比較例 4	アミドオキシム	ジビニルベンゼン-スチレン共重合体	ビーズ
実施例 4	アミドオキシム	ポリアクリロニトリル	繊維
比較例 5	アミノリン酸	ジビニルベンゼン-スチレン共重合体	ビーズ
実施例 5	アミノリン酸	ポリビニルアルコール+ポリエチレンイミン	繊維
比較例 6	チオカルボン酸	ジビニルベンゼン-スチレン共重合体	ビーズ
実施例 6	チオカルボン酸	ポリビニルアルコール+ポリエチレンイミン	繊維
実施例 7	イミノ酢酸+アミノリン酸	ポリビニルアルコール+ポリエチレンイミン	繊維

表 1 中の官能基と基材の分子構造及び水酸基を持つ基材の水酸基価は次の通りである。

(イミノ酢酸：H型)

【化学式 1】

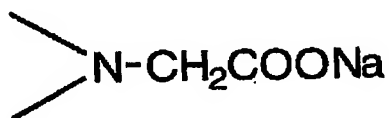
5



(イミノ酢酸：Na型)

【化学式 2】

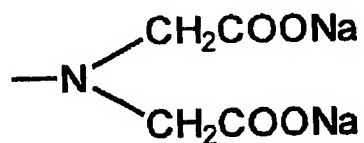
10



(イミノ二酢酸)

【化学式 3】

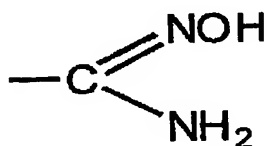
15



(アミドオキシム)

【化学式 4】

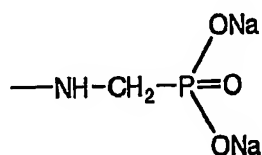
20



(アミノリン酸)

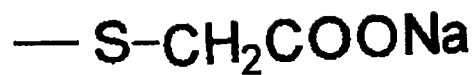
【化学式 5】

25



(チオカルボン酸)

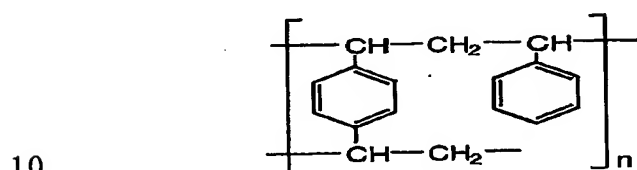
【化学式 6】



5

(ジビニルベンゼン—スチレン共重合体) [ビーズ]

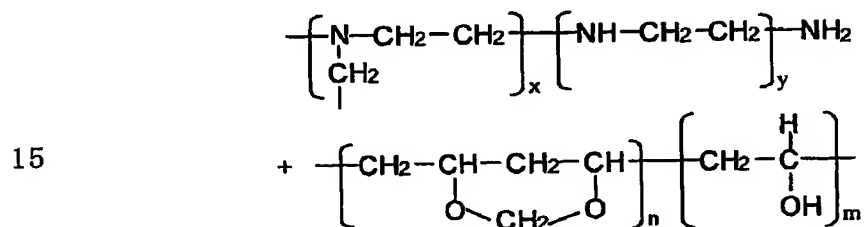
【化学式 7】



10

(ポリビニルアルコール+ポリエチレンイミン)

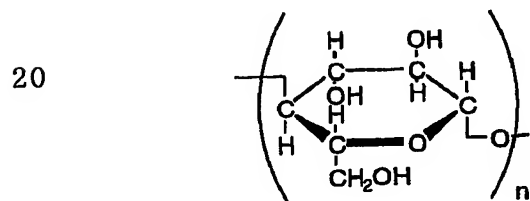
【化学式 8】



15

(セルロース)

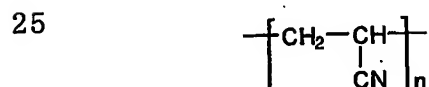
【化学式 9】



20

(ポリアクリロニトリル)

【化学式 10】



25

(水酸基価  $\text{mg KOH/g}$ )

セルロース (実施例 3) : 520

ポリビニルアルコール+ポリエチレンイミン (実施例 6) : 200

ポリビニルアルコール+ポリエチレンイミン (実施例 7) : 220

5

なお、キレート繊維は、全て単繊維径 0.1 mm、長さ 1 mm、アスペクト比 10 の短繊維型で、銅のキレート量は一律に 0.8 mmol/g-fiber-dry のものを用いた。また、比較例 1~6 として示したものは、キレート繊維に代えてビーズ状キレート樹脂を用いて実施例と同じ条件下で金属イオン等の除去性能を測定したものである。比較例で使用したビーズ状キレート樹脂は有効径 0.5 mm の球状で銅のキレート量が 0.8 mmol/g-resin-dry のものである。

実施例 1 は、アミノカルボン酸類を代表するものとしてイミノ酢酸だけが末端基により除去性に違いがでるため末端基を H 型としたものを比較のために示したもので、実施例 7 は、イミノ酢酸とアミノリン酸の繊維を重量比で 1 対 1 となるように混合した例である。

使用した金属除去装置 24 のモジュールは、直径 75 mm、長さ 500 mm の円筒径の密閉可能な容器であり、図 8 のようにスラリーを上向流で通液させて使用した。モジュールへの通液は全量 1 回とし、通水流速は空間速度 (Space velocity : SV) は、 $40 \text{ h}^{-1}$  とした。

次に、各々の金属除去装置 24 に前記金属を添加した研磨スラリー 21 を通液して、pH、ナトリウム、鉄、銅、ニッケルの濃度を測定した。結果を表 2 に示す。

【表 2】

	pH	Na		Cu		Ni		Fe	
		ppb	変動率 (%)	ppb	除去率 (%)	ppb	除去率 (%)	ppb	除去率 (%)
通液前	10.5	$9.0 \times 10^5$	—	50	—	40	—	35	—
比較例 1	9.4	$5.0 \times 10^4$	44	40	20	23	43	22	37
実施例 1	8.1	$1.2 \times 10^4$	87	14	72	12	70	9	74
比較例 2	10.5	$9.0 \times 10^5$	0	34	32	8.6	79	29	17
実施例 2	10.5	$9.0 \times 10^5$	0	<0.5	>99	<0.5	>99	1.8	95
比較例 3	10.4	$8.4 \times 10^5$	0.7	43	14	10	75	33	5.7
実施例 3	10.4	$8.4 \times 10^5$	0.7	13	74	<0.5	>99	6.7	81
比較例 4	10.4	$9.0 \times 10^5$	0	31	38	5.2	87	17	51
実施例 4	10.4	$9.0 \times 10^5$	0	0.7	99	0.6	99	0.8	98
比較例 5	10.5	$9.0 \times 10^5$	0	32	36	3	83	8	77
実施例 5	10.5	$9.0 \times 10^5$	0	0.7	99	<0.5	>99	<0.5	>99
比較例 6	10.5	$9.0 \times 10^5$	0	38	24	10	75	33	5.7
実施例 6	10.5	$9.0 \times 10^5$	0	0.8	98	<0.5	>99	0.9	97
実施例 7	10.5	$9.0 \times 10^5$	0	<0.5	>99	<0.5	>99	<0.5	>99

以上の実施例および比較例からわかるように、どの金属もビーズ状樹脂と繊維と比較すると繊維の除去性の方が圧倒的に高くなっていることがわかる。また、官能基がイミノ酢酸どうしで末端基がH型とNa型で比較すると、Na型の方がH型に比べてpHやNa濃度の変動もなく、しかも、鉄、銅、ニッケルの除去性も高いことがわかる。さらに、繊維基材に固定化された官能基の種類ごとに金属の除去性を比較すると、官能基の種類によって選択性があり、除去性の一つの目標である金属濃度

0.5ppb未満を一つの種類の官能基だけで鉄、銅、ニッケルの3種類ともに達成することは難しいが、例えば、鉄、ニッケルの除去性の優れているアミノリン酸の繊維と銅、ニッケルの除去性の優れているイミノ酢酸の繊維とを、例えば、重量比で1対1となるように混合して装填した場合には、鉄、銅、ニッケルの全ての金属濃度を0.5ppb未満とすることができ、pHやナトリウムの変動もなくすることができる。

## 実施例 8 ～ 12

(半導体デバイス製造のCMP工程における研磨スラリー精製用素材と研磨スラリー中の金属除去性)

図1の装置で、Siウェーハ上にデバイスを製造する工程において、  
5 銅、タングステン等で構成されている金属配線の研磨を目的にCMP工程を行った。この時の研磨スラリータンク12の研磨スラリーの量は、50リットルであり、研磨前の銅、タングステンの濃度は1ppm以下、鉄は研磨助剤として60ppm添加されていた。金属除去装置24にキレート繊維を充填しないで研磨した後の研磨スラリー中のタングステン  
10 は200ppm、銅は12ppmまで濃度が上昇し、pHは、2.3と酸性になっていた。

次に、金属除去装置24に、各種の研磨スラリー精製用素材47を充填し、各半導体研磨スラリー用素材ごとに研磨スラリー供給管17の途中に設置した三方弁22を用いて、半導体研磨スラリーの全てを、研磨  
15 スラリータンク12に戻るバイパス管23を経由して研磨スラリータンク12へ戻し、これを3回循環させた後、研磨スラリー中の各金属の濃度を測定した。なお、各々のフェルト状キレート形成繊維の種類を変えて試験をするごとに、タンク及び装置系内の研磨スラリーは全て更新し金属濃度等の条件を同じとした。

20 半導体研磨スラリー精製用素材のキレート繊維の官能基としては、アミノカルボン酸類の代表例としてイミノ酢酸、リン酸類の代表例としてアミノリン酸、ヒドロキシルアミン類の代表例としてグルカミン、アミン類の代表例としてエチレンジアミンの官能基を有するものを使用し、末端基はH型とした。繊維基材は表3に記載のものを使用した。



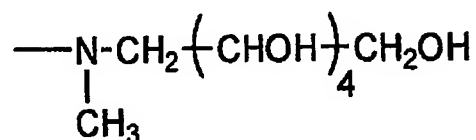
【表 3】

	官能基	基材	形態
実施例 8	イミノ酢酸	ポリビニルアルコール+ポリエチレンイミン	繊維
実施例 9	アミノリン酸	ポリビニルアルコール+ポリエチレンイミン	繊維
実施例 10	グルカミン	セルロース	繊維
実施例 11	エチレンジアミン	ポリアミド	繊維
実施例 12	イミノ酢酸+エチレンジアミン	ポリビニルアルコール+ポリエチレンイミン	繊維

表 3 中の官能基と基材の分子構造及び水酸基を持つ基材の水酸基価は次の通りである。

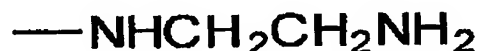
5 (グルカミン)

【化学式 1 1】



10 (エチレンジアミン)

【化学式 1 2】



(ポリアミド)

15 【化学式 1 3】



(水酸基価  $\text{mg KOH/g}$ )

20 ポリビニルアルコール+ポリエチレンイミン (実施例 8) : 210  
 ポリビニルアルコール+ポリエチレンイミン (実施例 9) : 200  
 セルロース (実施例 10) : 670  
 ポリビニルアルコール+ポリエチレンイミン (実施例 12) : 220

このキレート繊維は、全て単繊維径が 0.5 mm、長さが 100 cm、アスペクト比が 200 の長繊維型をフェルト状に編みこんだものとした。該キレート形成繊維の銅のキレート量が一律に 0.8 mmol / g fiber · dry のものを、図 14 に示したように直径 50 cm のスラリータンク 12 の下部に装填した。装填されたキレート形成繊維の厚さは 30 cm、装填量は 2000 g である。なお、研磨スラリータンク 12 に対する研磨スラリー通液量は 5 l / min とした。ここでの目的は、銅、タングステンを研磨前の 1 ppm 未満まで除去し、鉄は 60 ppm に維持することにある。

次に、各々の金属除去装置 24 に前記金属を添加した研磨スラリー 21 を通液して、pH、タングステン、銅、鉄、の濃度を測定した。結果を表 4 に示す。

【表 4】

	pH	W		Cu		Fe	
		ppm	除去率(%)	ppm	除去率(%)	ppm	除去率(%)
研磨前	2.3	<1	—	<1	—	60	—
通液前	2.3	200	—	12	—	60	—
実施例 8	2.3	120	40	<1	>92	57	5
実施例 9	1.8	<1	>99	<1	>92	<1	>98
実施例 10	2.3	<1	>99	<1	>92	<1	>98
実施例 11	2.3	<1	>99	10	17	58	3.3
実施例 12	2.2	<1	>99	<1	>92	58	3.3

15

この実験結果から、イミノ酢酸型はタングステンや鉄よりも銅の除去性が高く、アミノリン酸型、グルカミン酸型は全ての金属に対して除去性が高く、エチレンジアミン型は鉄、銅の除去性が悪いがタングステンの除去性が良いことがわかった。このような各キレート繊維の特質を考慮して、イミノ酢酸型とエチレンジアミン型の長繊維型研磨スラリー精

20

製用素材をそれぞれ厚さ 3 mm のシート状に加工し、これを各々 50 枚を交互に重ね、全て重ねた厚さが 30 cm となるようにした（イミノ酢酸型とエチレンジアミン型の重量比 1 対 1）。この半導体研磨スラリー精製用素材を用いて、再度同じ条件で半導体研磨スラリーの精製を行ったところ、銅、タングステンは研磨前の 1 ppm 未満となり、鉄は 60 ppm に近いほぼ所望の濃度とすることができた。

#### 産業上の利用可能性

10 以上の実施例からも明らかなように、本発明の半導体研磨スラリー精製用素材は、従来の樹脂テープタイプのものとは比べて有効な表面積が非常に大きくキレート形成性官能基を導入した場合に、金属イオン等との接触効率が高いことから、金属イオン等の捕捉速度が非常に高い非常に金属除去性能に優れている。

15 また、長繊維のモノフィラメント、マルチフィラメント、短繊維の紡績糸あるいはこれらを織物状や編物状に製織もしくは製編した布帛、さらには不織布であってもよく、また 2 種以上の繊維を複合もしくは混紡した繊維や織・編物を使用することもできるので、容器に充填して通液したり、容器内に被処理液とともに流動させたり、種々の形態で使用して装置設計の自由度を大きくすることができる。また、官能基、繊維基  
20 材あるいは形態の異なるものを組み合わせて使用することにより、除去性に選択性をもたせることもできる。

## 請 求 の 範 囲

1. 繊維基材の少なくとも表面に、金属キレート形成能を有する官能基が固定化されていることを特徴とする半導体研磨用スラリー中に存在する金属の除去に用いられる半導体研磨スラリー精製用素材。
2. 繊維基材の少なくとも表面に、水酸基とイオン交換能又は金属キレート形成能を有する官能基が固定化されていることを特徴とする半導体研磨用スラリー中に存在する金属の除去に用いられる半導体研磨スラリー精製用素材。
3. 水酸基がエチレン性水酸基であり、かつ水酸基価で  $40 \text{ mg KOH/g}$  以上が前記繊維基材の表面に固定化されていることを特徴とする請求項 2 記載の半導体研磨スラリー精製用素材。
4. 前記繊維基材が、植物系天然繊維、動物系天然繊維、セルロース系再生繊維及びポリビニルアルコール系合成高分子繊維から選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載の半導体研磨スラリー精製用素材。
5. 金属キレート形成能を有する官能基が、アミノカルボン酸類を含む基、リン酸類を含む基、チオ化合物類を含む基および、これらの基の酸型官能基の少なくとも 1 部がアルカリ金属塩またはアンモニウム塩とされた基から選ばれた少なくとも 1 種の基であることを特徴とする半導体研磨用スラリー中に存在する金属の除去に用いられる請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の半導体研磨スラリー精製用素材。
6. 金属キレート形成能を有する官能基が、アミン類あるいはヒドロキシルアミン類を含む基であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項記載の半導体研磨用スラリー中に存在する金属の除去に用いられる半導体研磨スラリー精製用素材。

7. 請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載の半導体研磨スラリー精製用素材のうち、基材および／または官能基が異なる 2 種以上の前記半導体研磨スラリー精製用素材を層状に積層し、または混合してなることを特徴とする半導体研磨用スラリー中に存在する金属の除去に用いられる半導体研磨スラリー精製用素材。
8. 請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載の半導体研磨スラリー精製用素材を、自己支持可能なシート状もしくはフェルト状に形成してなることを特徴とする半導体研磨用スラリー中に存在する金属の除去に用いられる半導体研磨スラリー精製用素材。
9. 請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の半導体研磨スラリー精製用素材を、研磨スラリーの流入口および流出口を備えた容器内に研磨スラリーの流れが通過可能に内装してなることを特徴とする半導体研磨スラリー精製用モジュール。
10. 請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の研磨スラリー精製用素材を、半導体研磨スラリーの流入口および流出口を備えた容器内の前記研磨スラリーの流れが通過するフィルターもしくはストレーナで仕切られた領域内に流動可能な状態で配置してなることを特徴とする半導体研磨スラリー精製用モジュール。
11. 請求項 1 乃至 8 に記載の半導体研磨スラリー精製用素材ならびに請求項 9 および 10 記載の半導体研磨スラリー精製用モジュールの少なくとも 1 つに、被処理半導体研磨スラリーを通液させ、被処理半導体研磨スラリー中に存在する金属を除去した後、その全部を半導体研磨を行っている工程に供給するか、あるいはその少なくとも一部もしくは全部を、もとの半導体研磨スラリーに再度導入し循環を行った後に、半導体研磨を行っている工程に供給することを特徴とする半導体研磨用スラリーの精製方法。

- 1 2. 精製する半導体研磨スラリーが酸性の場合は、金属キレート形成能を有する官能基の酸型末端基を酸型（H型）として、精製する研磨用スラリーがアルカリ性の場合は、金属キレート形成能を有する官能基の酸型末端基をアルカリ金属塩またはアンモニウム塩として、請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の半導体研磨スラリー精製用素材または請求項 9 および 10 記載の半導体研磨スラリー精製用モジュールの少なくとも 1 つに、被処理半導体研磨スラリーを通液させて、被処理半導体研磨スラリー中に存在する金属を除去することを特徴とする請求項 11 に記載の半導体研磨用スラリーの精製方法。
- 10 1 3. 被処理半導体研磨スラリーがアルカリ性である場合に、前記金属キレート形成能を有する官能基の酸型末端基を、前記被処理半導体研磨スラリーのアルカリ性を呈する主成分をなしているアルカリ金属塩若しくはアンモニウム塩とすることを特徴とする請求項 11 又は 12 記載の半導体研磨用スラリーの精製方法。
- 15 1 4. 精製後の半導体研磨スラリーの pH 変化が少なくなるように、予め精製前の半導体研磨スラリーの pH を調整することを特徴とする請求項 11 乃至 13 のいずれか 1 項記載の半導体研磨用スラリーの精製方法。

FIG. 1

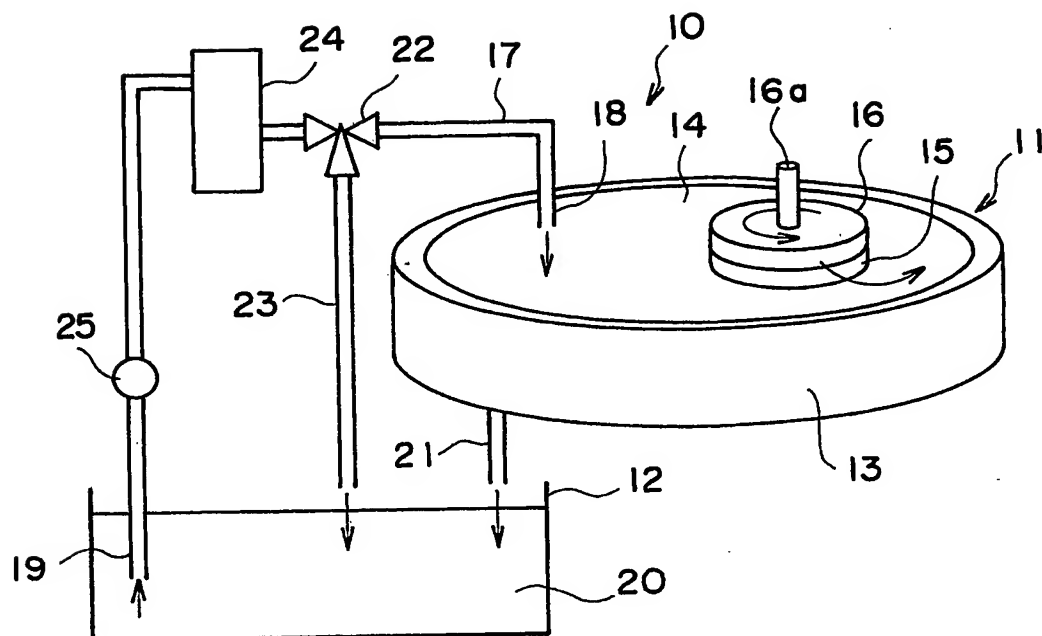


FIG. 2

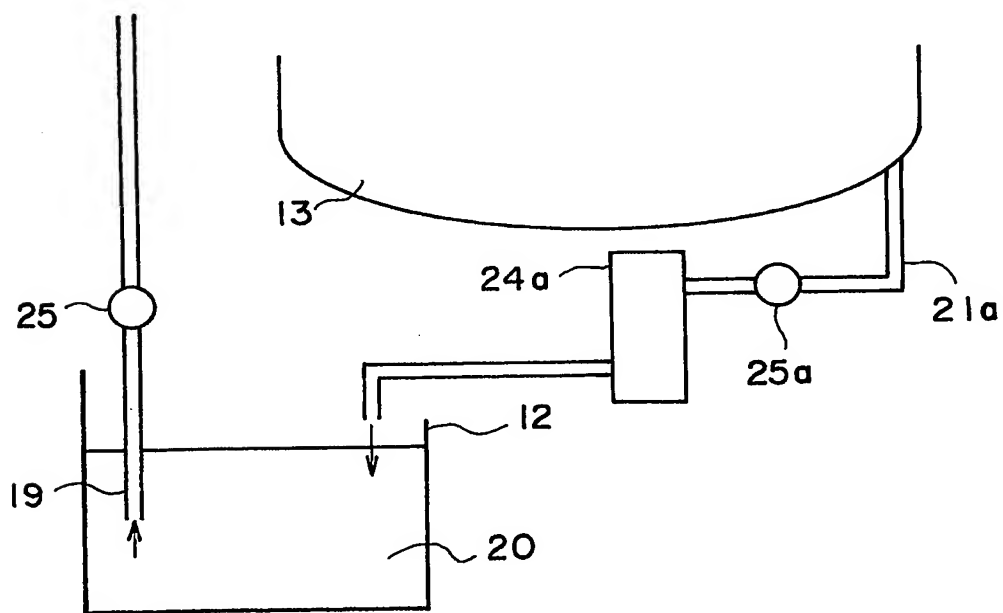


FIG. 3

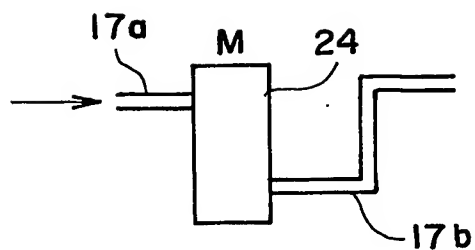


FIG. 4

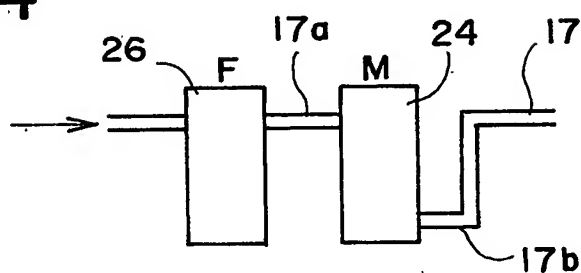


FIG. 5

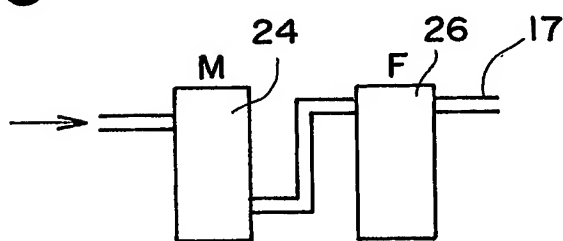


FIG. 6

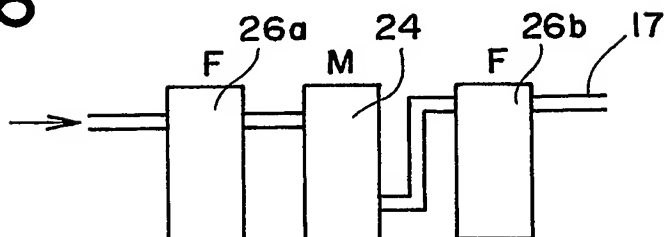




FIG. 7

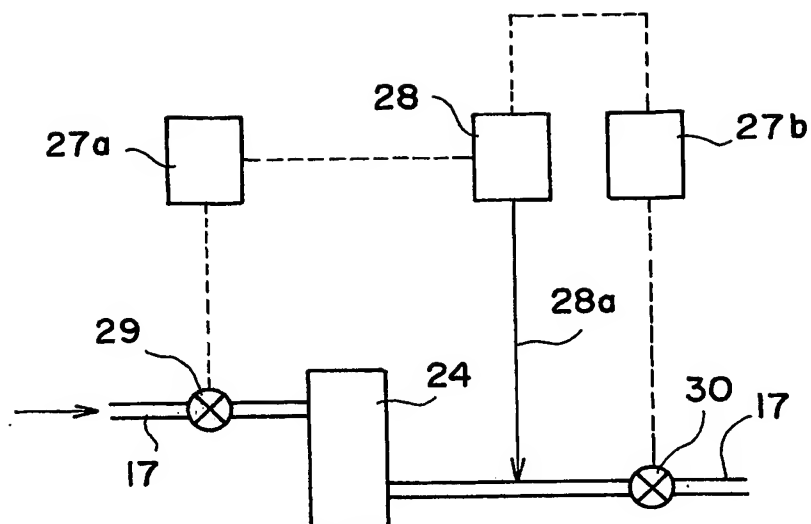


FIG. 8

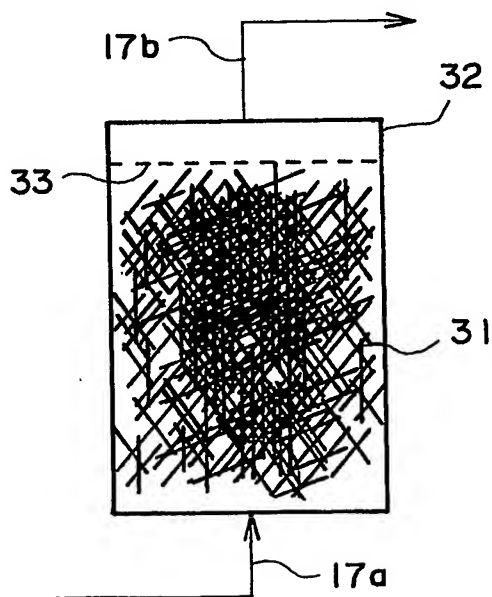


FIG. 9

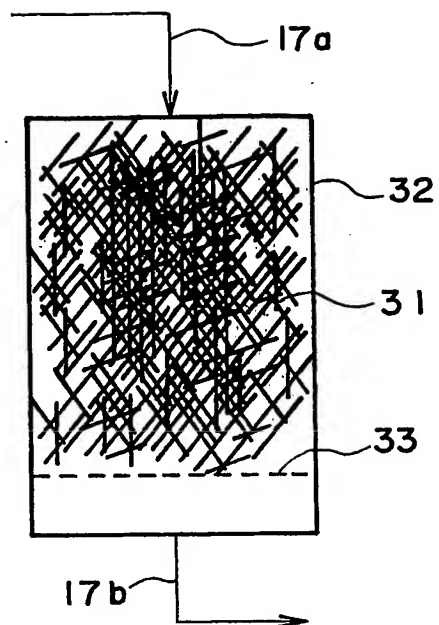


FIG. 10

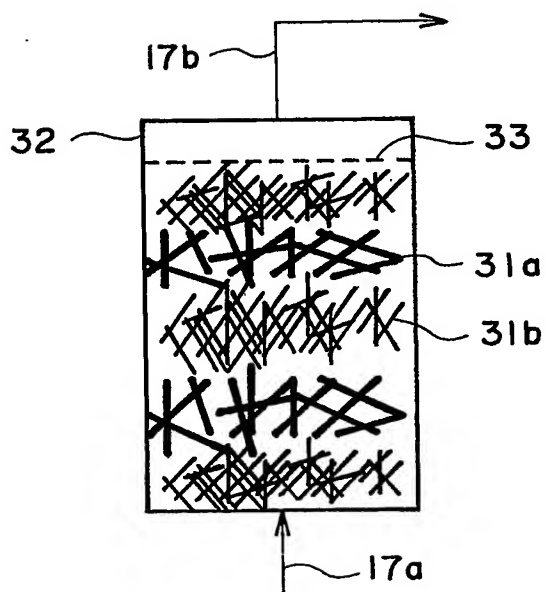


FIG. 11

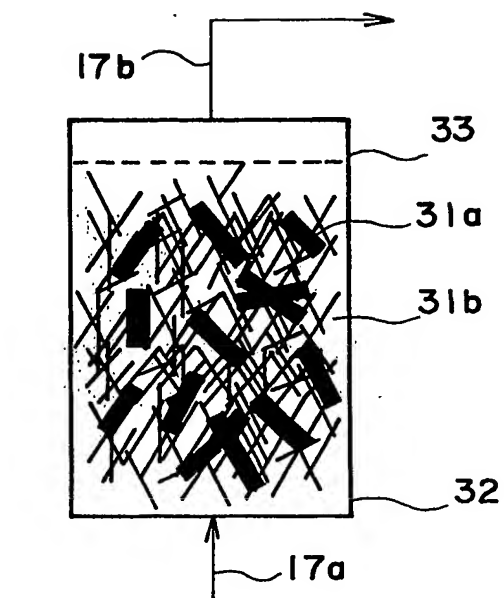


FIG. 12

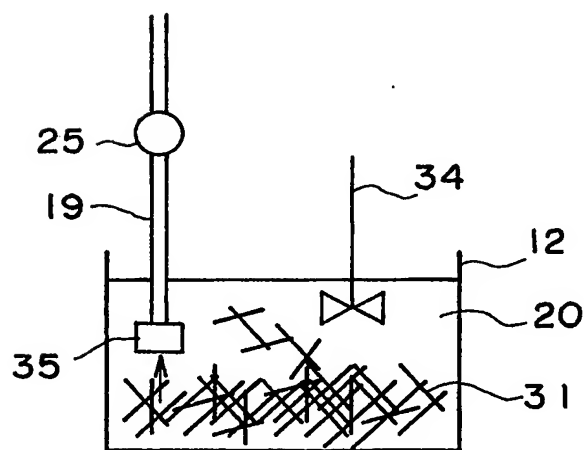


FIG. 13

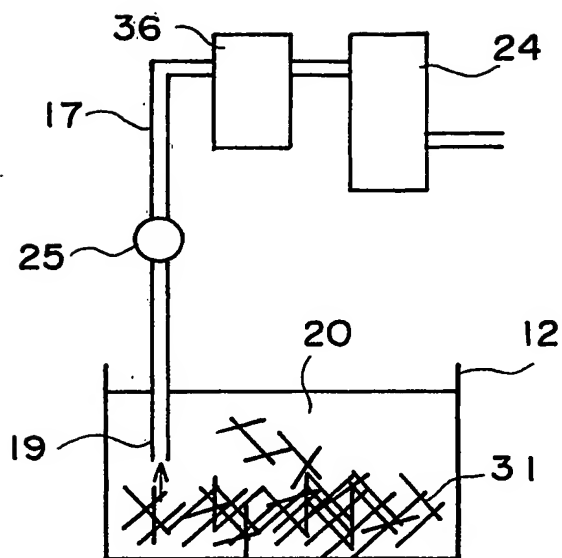
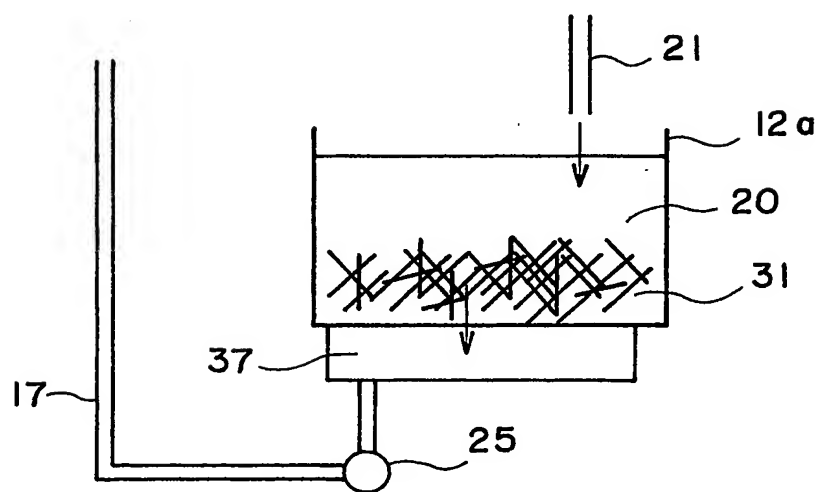


FIG. 14



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003642

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/304, B24B57/02, B24B37/00, B01J45/00, B01J47/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/304, B24B57/02, B24B37/00, B01J45/00, B01J47/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2004-75859 A (Chubu Chelest Co., Ltd.), 11 March, 2004 (11.03.04), Claims (Family: none)	1-14
A	JP 9-314466 A (Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.), 09 February, 1997 (09.02.97), Claims & EP 798079 A2	1-14
A	JP 2000-248467 A (Chelest Corp.), 12 September, 2000 (12.09.00), Par. Nos. [0015] to [0017] & EP 1179627 A1	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
21 June, 2004 (21.06.04)Date of mailing of the international search report  
06 July, 2004 (06.07.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2004/003642

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L 21/304 B24B 57/02 B24B 37/00  
B01J 45/00 B01J 47/12

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L 21/304 B24B 57/02 B24B 37/00  
B01J 45/00 B01J 47/12

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	J P 2004-75859 A (中部キレスト株式会社) 200 4.03.11, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-14
A	J P 9-314466 A (信越半導体株式会社) 1997. 1 2.09, 【特許請求の範囲】 & EP 798079 A2	1-14
A	J P 2000-248467 A (キレスト株式会社) 200 0.09.12, 【0015】 - 【0017】 & EP 1179627 A1	1-14

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21.06.2004

国際調査報告の発送日

06.7.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

紀本 孝

3 P

8815

電話番号 03-3581-1101 内線 3363